

Patent number: JP1246111

Publication date: 1989-10-02

Inventor: BIRUGITSUTO BERUCHIYUUFURANKU; KURAUSU MIYURAA;
TOOMASU RIIZAA

Applicant: DEGUSSA

Classification:

- international: C01B15/12

- european:

Application number: JP19890031264 19890213

Priority number(s): DE19883804509 19880213

View INPADOC patent family

Also published as:

EP0328768 (A1)

US5094827 (A1)

US4968500 (A1)

DE3804509 (A1)

EP0328768 (B1)

Abstract not available for JP1246111

Abstract of correspondent: US4968500

The spray drying of a solution containing hydrogen peroxide and sodium metaborate to obtain primary particles which are immediately conveyed after leaving the drying zone to a granulating device and are then granulated in the presence of free and/or perborate water of crystallization. The granulated materials are dried, if necessary. The generally amorphous primary particles are converted into granulated materials with at least partially crystalline structure and significantly improved shelf life. The work is performed with advantage in a spray dryer with integrated fluid bed or in a compressing granulating device. The method is suitable for preparing perborate granulated materials with over 10% by wt., especially perborate monohydrate granular materials with 14-16% by wt. active oxygen.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 平1-246111

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)10月2日

C 01 B 15/12

7508-4G

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全9頁)

⑬ 発明の名称 過ホウ酸ナトリウム顆粒の連続的製造方法および粉末状過ホウ酸ナトリウムを顆粒に変える方法

⑰ 特 願 平1-31264

⑱ 出 願 平1(1989)2月13日

優先権主張 ⑳1988年2月13日㉑西ドイツ(DE)㉒P3804509.5

⑲ 発 明 者 ビルギット・ベルチュ ドイツ連邦共和国ハナウ9・グリューナウシュトラレーセ
ーフランク 15

⑲ 発 明 者 クラウス・ミュラー ドイツ連邦共和国ハナウ9・グリューナウシュトラレーセ
15

⑲ 発 明 者 トーマス・リーザー ドイツ連邦共和国ハナウ9・フュルステンベルクシュトラ
ーセ 4

⑳ 出 願 人 デグツサ・アクチエン ドイツ連邦共和国フランクフルト・アム・マイン・ワイ
ゲゼルシャフト スフラウエンストラレーセ 9

㉑ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名

明 細 書

1 発明の名称

過ホウ酸ナトリウム顆粒の連続的製造方法および粉末状過ホウ酸ナトリウムを顆粒に変える方法

2 特許請求の範囲

1. 過酸化水素とメタホウ酸ナトリウムとを含有する水溶液を噴霧し、加熱したガスを用いて噴霧された液滴を乾燥することにより、10重量%を超えるOa含量を有する過ホウ酸ナトリウム顆粒を連続的に製造する方法において、乾燥帯域を出た直後に、一次粒子を造粒装置へ供給し、自由水および/または過ホウ酸塩結晶水の存在で造粒し、必要な場合に、この顆粒を乾燥することを特徴とする過ホウ酸ナトリウム顆粒の連続的製造方法。

2. 噴霧された液滴を空気乾燥し、その際空気を主に噴霧された液滴と共に平流で供給し、給気の温度を60～250℃に調節し、排気の温度を50～200℃に調節する請求項1

記載の方法。

3. 顆粒にすべき材料の温度を造粒装置中で約50～90℃に調節し、その際この調節を60～130℃に加熱した空気および/または接触加熱装置を用いて行なり請求項1または2記載の方法。

4. 乾燥帯域を出た後に、一次粒子に、水または常用の造粒助剤を含有する水溶液または溶液物を噴霧し、同時かまたは引き続き造粒し、場合により同時かまたは引き続き自由水および/または結合水の含量を乾燥により減少させる請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

5. 一次粒子を、25重量%を超える結晶水含量を有する過ホウ酸ナトリウムの存在で、50～90℃の温度で造粒する請求項1から4までのいずれか1項記載の方法。

6. 噴霧乾燥および造粒を、流動層が組み込まれている噴霧乾燥機中で実施し、その際流動化させる給気の温度は60～130℃である

請求項1から5までのいずれか1項記載の方法。

7. 噴霧乾燥に供給すべき溶液を、噴霧の直前に過酸化水素水溶液と、 NaBO_2 15～70重量%の含量を有するメタホウ酸ナトリウム水溶液または水性メタホウ酸ナトリウム懸濁液とを混合することにより製造し、その際 H_2O_2 : NaBO_2 のモル比は0.9～1.1である請求項1から6までのいずれか1項記載の方法。

8. 噴霧乾燥に供給すべき溶液が、 NaBO_2 として計算して、過ホウ酸塩5～50重量%の濃度を有する請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

9. 粉末状の、主に無定形の過ホウ酸ナトリウムを、造粒装置中で、自由水および/または過ホウ酸塩結晶水の存在で、約50～90℃の造粒すべき生成物の温度で造粒することにより少なくとも一部結晶構造を有する顆粒に変える方法。

3 発明の詳細な説明

$x=0$ の場合には、いわゆる過ホウ酸ナトリウム・1水和物であり、 $x=4$ の場合には、いわゆる過ホウ酸ナトリウム・3水和物であり、 $x=6$ の場合には、いわゆる過ホウ酸ナトリウム・4水和物である。多様な過ホウ酸塩について本明細中で使用する名称は学名命名法に一致していないが、これは工業的に用いられている。

たとえば単独で漂白剤として、または活性剤またはペルオキシカルボン酸と組合せるような具体的な使用目的に対して過ホウ酸塩を選択するためには、活性酸素含量のほか、外形、表面の性質、粒度分布、嵩密度、貯蔵安定性ならびに溶解速度が重要である。従つて、数々の方法は、製造方法を通して前記のパラメーターに干渉することに注意を払っている。

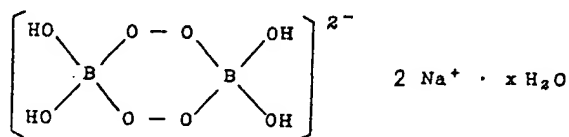
過ホウ酸ナトリウム・4水和物は、通常水相中での過酸化水素とメタホウ酸ナトリウムとの反応および晶出によつて製造される。10.4重量%を超える活性酸素含量(0a)を有する過ホウ酸ナトリウム、特に約15～16重量%の

〔産業上の利用分野〕

本発明は、過酸化水素およびメタホウ酸ナトリウムを含有する水溶液を噴霧乾燥機中で噴霧し、引き続き直接一次粒子を造粒することにより、10重量%を超える活性酸素含量を有する過ホウ酸ナトリウム顆粒、特に約14～16重量%の活性酸素含量を有する過ホウ酸ナトリウム・1水和物顆粒の連続的製造方法に關する。

〔従来の技術〕

過ホウ酸ナトリウムは、いわゆる4水和物の形でならびに、いわゆる1水和物の形で、洗剤、漂白剤および清浄剤として使用される。過ホウ酸ナトリウムとは、典型的な6員環構造を有する次の生成物と解される：



〔ただし $x=1$ 分子単位あたりの結晶水(モル)〕

0a含量を有する過ホウ酸ナトリウム・1水和物は、過ホウ酸塩・4水和物の脱水によるか、または過酸化水素とメタホウ酸ナトリウムとを含有する、微細に分散した水溶液の乾燥によつて得ることができる。

しかし、過ホウ酸ナトリウム・4水和物の脱水による過ホウ酸ナトリウム・1水和物の製造は工業的に実施されているが、費用がかかる。それというのも2工程、つまり4水和物の単離ならびにこの4水和物の脱水が必要であるためである。脱水条件は、それぞれ過ホウ酸塩・1水和物の所望の特性に適合させなければならず、この場合、エネルギー需要および/または空時収量は不十分である。

従つて、10.4重量%を超える活性酸素含量を有する過ホウ酸ナトリウムを直接、つまりまず過ホウ酸塩・4水和物を製造せずに得ることが試みられた。

西ドイツ国特許出願公告第1792273号明細書には、適当なアルカリ金属化合物と活

性酸素の担持物と反応させ、噴霧乾燥し、その際活性酸素担持物を噴霧の直前に噴霧パッチに供給することにより、相応して高い活性酸素含量を有する、結晶水に乏しい生成物を製造する方法が示されている。

好ましくは、過酸化水素およびメタホウ酸ナトリウムを含有する水溶液を噴霧し、乾燥する。この方法により製造された、約15重量%のOa含量を有する生成物は、一般に極めて微粉末である。取り扱い際にほこりが立つことが避けられないため、微粉末を洗剤に使用することが困難である。この物質パラメーターはもはや、今日の過ホウ酸塩についての要求に相応しない。

西ドイツ国特許出願公開第35 05 158号明細書による方法は、同様の原則、つまり H_2O_2 とNa-メタホウ酸塩とを含有する溶液または懸濁液を噴霧乾燥することに基づいている。 B_2O_3 として計算して、噴霧パッチ中のホウ酸塩の濃度は $90 \sim 130 g/l$ に制限され、 H_2O_2 対 B_2O_3 のモル比は $2.0 : 1 \sim 4.2 : 1$ で

ら、顆粒状の過ホウ酸ナトリウム・1水和物を製造する方法は公知であり、この場合、過酸化水素5～75重量%を含有する水溶液と、メタホウ酸ナトリウム5～40重量%を含有する水溶液とを、 $100^\circ C$ までの流動層温度で芽晶を有する流動層乾燥機中へ噴霧し、水を流動するガスで蒸発させる。この方法の場合に、流動層中に生じる生成物を篩別し、場合により機械的に粉碎し、製造すべき寸法よりも小さい寸法を有する過ホウ酸塩・1水和物を再循環させねばならない。高いエネルギー消費、粉碎を必要とする、さしあたり得られる望ましくない粒度分布、ならびに芽晶の不断の再循環は不利である。

たとえば西ドイツ国特許出願公告第1792273号または同国特許出願公開第35 05 158号明細書により製造された、極めて微細な過ホウ酸塩から出発して、洗剤中に使用可能な粗大粒の生成物を構成する造粒法を考慮することができ、しかし過ホウ酸塩の造粒の際に明らかに成果を予測することができない。このように西

ある。噴霧乾燥機中での $55 \sim 120^\circ C$ 、好ましくは $60 \sim 95^\circ C$ の排気温度の場合、16重量%を超える活性酸素含量を有する過ホウ酸ナトリウムが得られる。

粒度は、特に $10 \sim 20 \mu m$ の範囲内にあり；さらに粒子は無定形であり；嵩密度は $0.2 \sim 0.4 g/ml$ の範囲内にある。以前に尊重された古い方法の場合のように、生成物の微細分散性が使用性を困難にしている。特に、付加的に溶解速度は、過ホウ酸塩・1水和物と比較して、著しく低下されており；粒子は水に懸濁した状態のままか全く水面上集まる。実際にこのことは、洗剤中で漂白剤として使用する際に問題となる特性である。

微細な粒子を $100 \sim 300 \mu m$ の粒径を有する顆粒に構成することは可能であるが（このための方法は西ドイツ国特許出願公開第35 05 158号明細書からは想到され得ない）、前記欠点はこれにより解決されない。

西ドイツ国特許第2650225号明細書か

ドイツ国特許第1037432号明細書によれば、 $0.05 \sim 0.3 \mu m$ の粒度を有する過ホウ酸塩・4水和物を、粒子の機械的作用によつて付着水、および場合により結合剤の存在で、相互に造粒しているが、この場合には引続き熱処理を行ない、かつ造粒により溶解速度に不利に影響を及ぼさないために、好ましくは“碎解”作用の結合剤を使用しなければならなかつた。この明細書には他の過ホウ酸塩水和物を使用する方法をも示している；約 $5 \sim 50 \mu m$ の平均粒度を有する過ホウ酸ナトリウム・1水和物を、技術的に簡単な方法で、高い溶解速度を有する、十分に耐摩耗性の顆粒に変え得るような実施例または提案は全くなされていない。

通常の造粒条件下での過ホウ酸ナトリウム・1水和物の造粒が自明でないということは、米国特許第4002434号明細書から結論づけられる：過ホウ酸ナトリウム・1水和物を水または水溶液で、 $20 \sim 90^\circ C$ で湿らせ、流動層乾燥機（造粒のための常用の装置）中で乾燥す

る。この処置により摩耗は改善されるが、造粒を同時に行なうことに関しては、この明細書から想到することはできない。

西ドイツ国特許第2652488号明細書には、ゼオライトと酸素を脱離する化合物からなる顆粒の製造方法が示されている。ペルオクソホウ酸ナトリウムとも呼ばれるが、しかしこれは遠心脱水による湿つた生成物として使用される。噴霧乾燥した無定形の過ホウ酸塩の製造およびこの造粒については、この明細書から推知することができない。さらに西ドイツ国特許第2652488号明細書による生成物は、この中に含有されるペルオクソホウ酸塩の使用を制限している。

噴霧乾燥により得られる過ホウ酸ナトリウムの不十分な特性、ならびにさしあたり単離された極めて微細な粒子の分離造粒で予想される問題点に基づいて、洗剤および漂白剤中に良好に使用可能な過ホウ酸ナトリウム顆粒を期待して、この方法工程を相互に組み合わせることは予測さ

れ得なかつたことである。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の課題は、水溶液の噴霧乾燥により1次粒子を直接製造することを含めて、10重量%を超えるOa含量を有する過ホウ酸ナトリウム顆粒、好ましくはOa 14~16重量%を有する過ホウ酸ナトリウム・1水和物顆粒の技術的に簡単な連続的製造方法を開発することである。この方法は、高い活性酸素の収率で貯蔵安定で、かつ漂白剤として良好に作用する顆粒を得ることができ、ならびにこの顆粒の嵩密度、粒度分布および溶解速度を正確に調節することができることが望ましい。

〔課題を解決するための手段〕

この課題は、過酸化水素とメタホウ酸ナトリウムとを含有する水溶液を噴霧し、加熱したガスを用いて噴霧された液滴を乾燥することにより、10重量%を超える、好ましくは14~16重量%のOa含量を有する過ホウ酸ナトリウム顆粒を連続的に製造する方法において、乾

燥帯域を出た直後に、1次粒子を直接造粒工程に供給し、自由水および/または過ホウ酸塩結晶水の存在で造粒し、必要な場合に顆粒を乾燥することを特徴とする過ホウ酸ナトリウムの連続的製造方法により解決される。

1次粒子(ここでは噴霧乾燥により得られる主に固体の粒子と理解される)が、噴霧乾燥機の乾燥帯域を出た直後に造粒装置に供給することが本発明の要旨である。この処置により、1次粒子の単離を必要とせず、所望の特性を有する顆粒を得ることができる。この方法の主要な利点は、さしあたり形成された、極めて微細な生成物により粉塵負荷を生じないことである。

直後とは、乾燥帯域を出る1次粒子を、とりたてて冷却せずかつ中間貯蔵せずに造粒装置に供給することと理解される。この方法はエネルギーの観点から有利であり、造粒のために有利な前提条件を生じさせる。

驚ろくべきことに、本発明により実施される造粒により、さしあたり一般的に無定形の1次

粒子は少なくとも部分的に結晶した顆粒に変えられる。結晶度は処理条件、たとえば温度および滞留時間により、ならびにどれくらいの量でかつどのように必要な水を添加するかということにより決まる。粉末のレントゲン回折写真の濃度分布の測定により、公知方法で、調査された生成物が結晶性であるかどうかおよびどの範囲で結晶性であることを証明することができる。さらにこの造粒により、熱・湿潤雰囲気中で貯蔵する場合、貯蔵安定性は著しく高められる。従つてこの造粒は明らかに、より大きい粒子を構成するばかりでなく、同時に生成物の特性像を本質的に変え、ひいては洗剤および清浄剤中に実際に使用するのに適している。西ドイツ国特許第1792273号明細書により製造された、噴霧乾燥された、15重量%の活性酸素含量を有する過ホウ酸塩・1水和物は、すでに数日のうちにその含量の10%(相対)まで失う;これに対して本発明により製造された過ホウ酸ナトリウム・1水和物顆粒は同じ貯蔵条件下で、

6週間の貯蔵のうちに一般に出発含量の5% (相対)より少なく失う。

通常噴霧乾燥した1次粒子の直径は約5~50 μm の範囲内にある。顆粒の粒度および粒度分布は広範囲に変化することができる;この場合、重要な影響値は系の含水量、温度、造粒装置中の滞留時間、造粒装置の圧縮作用ならびに場合により存在する造粒助剤の種類および量である。一般に、造粒は、粉塵成分(0.1 μm より小)および粗粒成分(0.5 μm より大)はそれぞれ顆粒の5重量%より下、好ましくは2重量%より下にあるように行なわれる。当業者はこれらの条件を予備実験により測定する。粉塵成分は顆粒の分離後に造粒工程に戻すことができ、かつ粗粒成分も使用可能であるということは自明である。

顆子の嵩密度は、粒度分布のほか、造粒時の圧縮にも依存する。低圧縮造粒装置を使用する場合(これには流動化された層中での造粒が属する)、低い嵩密度の顆粒、つまり0.3~

0.6 g/ml の範囲内の顆粒が得られる。高圧縮造粒装置、たとえば連続作業するミキサーまたは回転羽根またはスクリーを備えたドラムを用いると、一般に0.4~1.0 g/ml の嵩密度に達される。

1次粒子の造粒は自由水および/または過ホウ酸塩結晶水の存在で行なう。自由水は、造粒装置中の材料に向けた細かい噴霧ノズルを用いて噴霧することにより系に供給する。噴霧乾燥機の乾燥帯域を出た直後に、付加的にまたは選択的に、水を1次粒子に噴霧することも有利である。噴霧すべき水は常用の造粒助剤および/または過酸化水素、ホウ酸またはナトリウム・ホウ素化合物を含有してもよい。特に適した造粒助剤は、水ガラス、アルカリ金属ホウ酸塩およびアルカリ金属過ホウ酸塩、硫酸マグネシウム、Na-ヘキサメタホスフェート、有機ポリマー、たとえばデンプン、寒天、キサンテン、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリレート、ポリビニルアルコールまたはこれらの物質

の混合物を含有する水溶液である。当業者は、噴霧のために必要な水の量、ならびに噴霧ノズルの方向および数、ならびに一緒に使用すべき造粒助剤の量を、噴霧乾燥および造粒するために準備した装置中で、調査試験により測定する。所望の場合には、造粒のために噴霧すべき水は活性酸素安定剤、たとえばアミノ基およびカルボキシル基ないしはアミノ基およびホスホネート基含有キレート錯生成物、表面活性物質、特に非イオン性界面活性剤、たとえばアルキルベンゼンポリグリコールエーテル、ならびにペルオキシカルボン酸を生成することができる漂白剤を含有してもよい。

1次粒子に水または水溶液を噴霧する代りに、水蒸気の導入により湿分を含むガス、有利に加熱した湿った空気を使用してもよい。好ましくは、加熱された湿った空気として、平均温度、つまり約50~約100℃、有利に約60~90℃で噴霧乾燥機を出る乾燥空気の一部が使用し、この乾燥空気は場合によりさらに湿めら

せることができる。

すでに記載したように、造粒は過ホウ酸塩結晶水の存在で行うこともできる。従つて、前記した式(ただし x は0より大、有利に4~6である)による結晶水含有過ホウ酸塩を添加する。このような過ホウ酸塩は完全に乾燥されていない噴霧材料(1次粒子)から得ることができる。選択的にまたは付加的に、造粒帯域へ、たとえば吹き込むことによりまたはスクリーを用いてまたは噴霧することにより導入される微細粒の過ホウ酸ナトリウム・4水和物またはこの溶融物を水源として用いてもよい。この構成の場合、造粒帯域に存在する材料の温度は、好ましくは過ホウ酸ナトリウム・4水和物の融点あたりかまたはこれをわずかに越える値、有利に約60~75℃に調節する。噴霧乾燥機の乾燥帯域を出る材料は、造粒帯域で、なお結晶水を含有する1次粒子および/または添加された4水和物と密接に接触させる。この場合、前記の温度条件下で溶融過程が始まり、これにより造粒

が可能になり、場合によつては、存在する4水和物の1水和物への脱水も行なわれる。もちろん、顆粒の組成は、噴霧乾燥機の乾燥帯域を出る1次粒子の化学的組成、ならびに1次粒子対供給された4水和物および／または水の量比ならびに造粒装置中の温度および滞留時間に依存する。造粒帯域中の熱は、1次粒子により、場合により、加熱した空気、好ましくは50%を超える相対湿度を有する空気を用いて、および／または接触加熱装置を用いて供給する。顆粒にすべき材料と、湿分および／または結晶水含有過ホウ酸塩とを相互に密接に接触させることは、先に言及したように、流動床または／および圧縮する造粒装置中で行なうのが好ましい。

極めて微細な過ホウ酸ナトリウム・1水和物を、過ホウ酸ナトリウム4水和物の存在でないしはこれを添加することにより造粒し、この場合粒度分布および貯蔵安定性に関して優れた顆粒を得ることは従来公知ではなかつた。

造粒装置として流動する床を有するいわゆる

ば流動層が組み込まれた噴霧乾燥機を使用する。

噴霧乾燥機の乾燥空気は通常60～250℃、有利に90～200℃、特に好ましくは約150～180℃で噴霧乾燥機に導入し、50～200℃、有利に50～100℃、特に有利に60～90℃で噴霧乾燥機を流出させる。噴霧物と乾燥空気とを平流ならびに向流で供給することができるような通常の構造の噴霧乾燥機を使用することができる。過ホウ酸塩の限られた温度安定性の点から平流供給が有利である。乾燥すべき液状物の噴霧は常用の噴霧装置、たとえば1成分-または多成分圧力ノズルまたは遠心噴霧機が挙げられ、その際、後者が有利である。乾燥機の作業条件、とりわけ給気および排気の温度、空気量、給水量、ノズルパラメータを、当業者は予備実験により測定することができ、その際固体1次粒子の組成および含水量は、直接引き続く造粒に著しく影響する。噴霧乾燥機の乾燥帯域中での、噴霧された粒子の滞留時間は、通常数秒から約30秒の範囲内にあ

流動層を使用する限り、流動化ガスとしては空気が適している。空気の温度は、過ホウ酸ナトリウム・1水和物顆粒を製造すべき場合に、一般に60～130℃、好ましくは60～90℃である。流動層装置は通常の構造を有しており、連続作業のために顆粒用のオーバーフローウェアおよび取り出し装置を備えている。排気は噴霧乾燥機の排気と一緒にまたは別々に搬出し、集塵器、たとえばサイクロンを用いて粉塵を除去することができる。造粒のために流動層を使用する場合、造粒助剤の使用が推奨され、この造粒助剤は水溶液として1次粒子に噴霧する。最終生成物に関して、一般に1～50重量%の水溶液として使用される結合剤0.1～10重量%、好ましくは0.5～3重量%が十分な効果を生じる。固体で投入される造粒助剤として過ホウ酸ナトリウム・4水和物が、特に圧縮式造粒装置を使用する場合に適している。

本発明による方法の有利な構成によれば、噴霧乾燥機に直接組み込まれた造粒装置、たとえ

る。なお温い1次粒子は、時間的にかつ好ましくは空間的にもこれに直接連結して造粒装置に供給する。本発明による方法の利点は、噴霧帯域へ芽晶を持ち込まず、顆粒が所望の粒度範囲内で、簡単な方法で高い収率で得られることである。

噴霧すべき水溶液は、過酸化水素およびメタホウ酸ナトリウムならびにこれらと平衡して過ホウ酸ナトリウムを含有する。常用の活性酸素安定剤および／または結晶化遅延剤、たとえば六メタリン酸ナトリウムが存在していてもよい。溶液を噴霧する前に過ホウ酸ナトリウムが晶出することは望ましくない。従つてこの溶液は一般に噴霧の直前で、有利に30～85重量%の含量を有する過酸化水素水と、15～70重量%、有利に15～40重量%の含量を有するメタホウ酸ナトリウムの水溶液または懸濁液とを混合することにより製造する。メタホウ酸ナトリウムの代わりに他のホウ酸ナトリウムまたはホウ酸を相応する量の水酸化ナトリウムと一緒に

に使用してもよい(その際 Na:B の原子比は約 1:1 であるべきである)。過酸化水素対メタホウ酸ナトリウムのモル比は、有利には 0.9 ~ 1.1、特に 1.0 ~ 1.05 に調節する。それといふのもこの比は本発明によりほぼ 1 の Oa 対ホウ素の原子比を有する過ホウ酸塩、従つて、約 10 ~ 16 重量% の Oa 値を有する過ホウ酸ナトリウム顆粒、特に活性酸素 14 ~ 16 重量% を有する過ホウ酸ナトリウム・1 水和物顆粒を生じる。相互に接触させることにより溶液を製造する場合に発生する反応エンタルピーは、好ましくはエネルギー需要の減少のため乾燥の際に用いることができる。噴霧すべき水溶液の濃度は広範囲内、つまり NaBO_2 として計算して約 5 ~ 約 50 重量% の範囲内にある。約 40 重量% を越える範囲の濃度は、高い粘度のためあまり好ましくない。10 重量% を下回る濃度は可能であるが、経済性に乏しい。過ホウ酸ナトリウム・1 水和物顆粒の製造のためには、15 ~ 25 重量% の濃度が特に好ましい。

製造することにある。この方法は、物質パラメーターについて調節することができる；このパラメータはそれぞれの顧客の希望に容易に合わせることができる。噴霧乾燥された過ホウ酸ナトリウム・1 水和物の不十分な貯蔵安定性の欠点は、本発明により噴霧乾燥に直接引き続く、水の存在での造粒により取り除くことができた。
〔実施例〕

本発明は実施例につきさらに詳説する。

例 1

装置は流動層が組み込まれた噴霧乾燥機であつた。上部が円筒形(直径 1.6 m、高さ 1.0 m)で下部が円錐形に細くなつてゐる噴霧乾燥機は、その上方のカバーの中央に遠心噴霧機ならびに乾燥空気用の供給機構を有しており；上部の周囲には空気の排出口ならびに後続してサイクロンが配置されていた。噴霧乾燥機の円錐形に細くなつた部分のすぐ下側に流動する床(面積 3 dm^2)を有する円筒形の流動層装置、オーバーフローエアおよび取り出し装置が配置されて

噴霧溶液中の Oa : ホウ素の所定のモル比において、過ホウ酸塩顆粒の Oa 含量は、噴霧乾燥機ならびに造粒装置および場合により後続された乾燥機中の条件、特に温度、湿度および滞留時間によつて決められる。約 80 °C を越える 1 次粒子の温度の場合、特に長い滞留時間の場合、活性酸素(Oa)は遊離性酸素(Oe)に転化することがある。

本発明により製造された顆粒、特に過ホウ酸ナトリウム・1 水和物顆粒は、一般に極めて急速に溶解する。水ガラスを造粒助剤として使用することにより、この溶解速度は、慣用の方法で、過ホウ酸ナトリウム・4 水和物を脱水することにより得られた過ホウ酸ナトリウム・1 水和物と比べていくらか緩慢にされる。本発明により得られた 1 水和物の顆粒の摩耗は市販の生成物の範囲内にある。

本発明による方法の技術的進歩は、容易に入手可能な原料から過ホウ酸ナトリウム顆粒、有利に過ホウ酸ナトリウム・1 水和物顆粒を直接

いた。噴霧乾燥機と流動層装置との間に、水または造粒助剤の水溶液を射出するための噴霧ノズルが中央に配置されていた。この装置はさらに加熱装置、噴霧乾燥機用の空気の流量調節装置および流動層を有していた。

噴霧溶液を、過酸化水素水(H_2O_2 70 重量%)と水性 NaBO_2 (19.1 重量%)との混合により製造し、 MgSO_4 で安定化した。Oa : B の原子比は 1.0 であり、この溶液の濃度は、 NaBO_2 として計算して 16.7 重量%であつた。安定剤として噴霧溶液は、さらに MgSO_4 0.1 重量%を含有した。

作業条件：

空気の搬入	噴霧乾燥機	180 °C
空気の搬出	噴霧乾燥機	76 °C
空気の搬入	流動層	90 °C
空気の量	噴霧乾燥機	750 kg/時
空気の量	流動層	140 kg/時
噴霧乾燥機への給水量		45 kg/時
噴霧乾燥機の噴霧機		25000 u.p.m.

流動層の温度 66℃

1次粒子に噴霧する35重量%の水ガラス

水溶液($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.3$)の量 1.7kg/時

生成物(合計) 12.0kg/時

得られた生成物の物質データ:

a) 1次粒子(サイクロンから)

粒度	32 ~ 63 μm	36 %
	20 ~ 32 μm	34 %
	< 20 μm	30 %

1次粒子は15.6重量%のOa含量を有していた。この1次粒子は主に無定形と判明した、 $11^\circ \sim 59^\circ (2\theta)$ の範囲内で $\text{CuK}\alpha$ -光線を用いた回折計による分析記録の第1図参照。

b) 顆粒

粒度	> 0.8 mm	5.8 %
	< 0.1 mm	3.7 %

嵩密度 480 g/l

Oa含量 15.1重量%

この顆粒は少なくとも部分結晶構造を有していた、 $11^\circ \sim 59^\circ (2\theta)$ の範囲内で $\text{CuK}\alpha$ -

 H_2O_2 7.3重量%。

作業条件は全面的に例1の条件と一致するが、噴霧乾燥機への給水量

40kg/時

空気流量 流動層 145kg/時

流動層への通気 100℃

流動層温度 65℃

で行なった。

1次粒子に、噴霧乾燥機に供給された溶液と同じ組成の水溶液3kg/分を噴霧した。顆粒9.2kg/時が得られた。

顆粒のOa含量: 15.4重量%

得られた顆粒は<0.1mm 2.1重量%および>0.8mm 3.4重量%を有しているにすぎなかった。溶解速度は0.5分であつた(15℃で2g/lで測定)。Oa減少率は30℃で、相対湿度80%で6週間の貯蔵後に4%であつた。

例 3

装置は、噴霧乾燥機、流動装置および輻射加熱装置を備えた円筒状の強力混合機ならびに混合機の入口での、粉末状過ホウ酸ナトリウム・

光線を用いた回折計による分析記録、第2図参照。

c) 貯蔵安定性: 30℃で相対湿度80%での貯蔵の場合のOaの減少量

	1週間後	2週間後	6週間後
1次粒子 *)	97.1	88.8	68.3
顆粒 *) (0.1-0.8 mm)	98.4	98.3	96.7
*) 例1による			
比較のため: 過ホウ酸ナトリウム ・ 1水和物、 Oa 15.6 % ; 過ホウ酸ナトリウム 4水和物の脱水に より製造	95.8	94.2	94.8

例 2

例1により装置中で、次の組成の水溶液を噴霧乾燥機中に噴霧した: NaBO_2 14.3重量%、

4水和物用の供給装置からなつていた。

例1による溶液を噴霧乾燥し、1次粒子3重量部につき1重量部の固体の粉末状過ホウ酸ナトリウム・4水和物を添加し、72℃で造粒することにより、造粒の間に部分的に脱水された顆粒が得られた:

活性酸素(Oa) 14.9重量%

溶解速度(15℃で2g/l) < 0.5分

嵩密度 820 g/l

< 0.1 mmの粒子画分 : 9.7 %

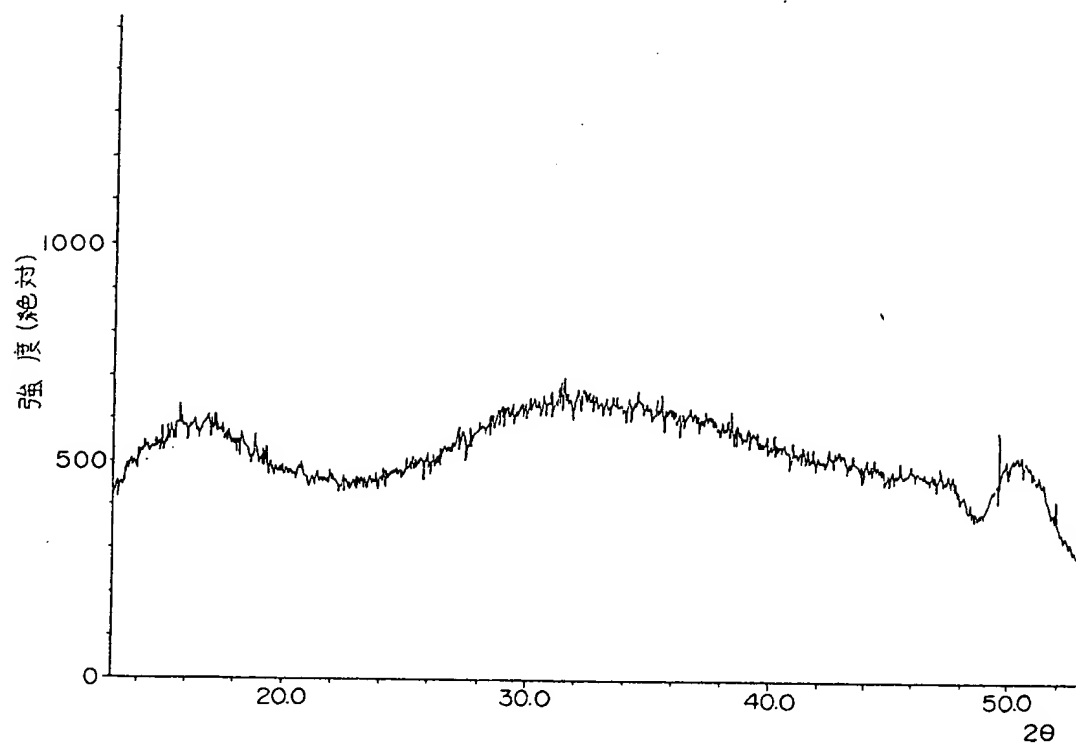
> 0.8 mmの粒子画分 : 12.1 %

4 図面の簡単な説明

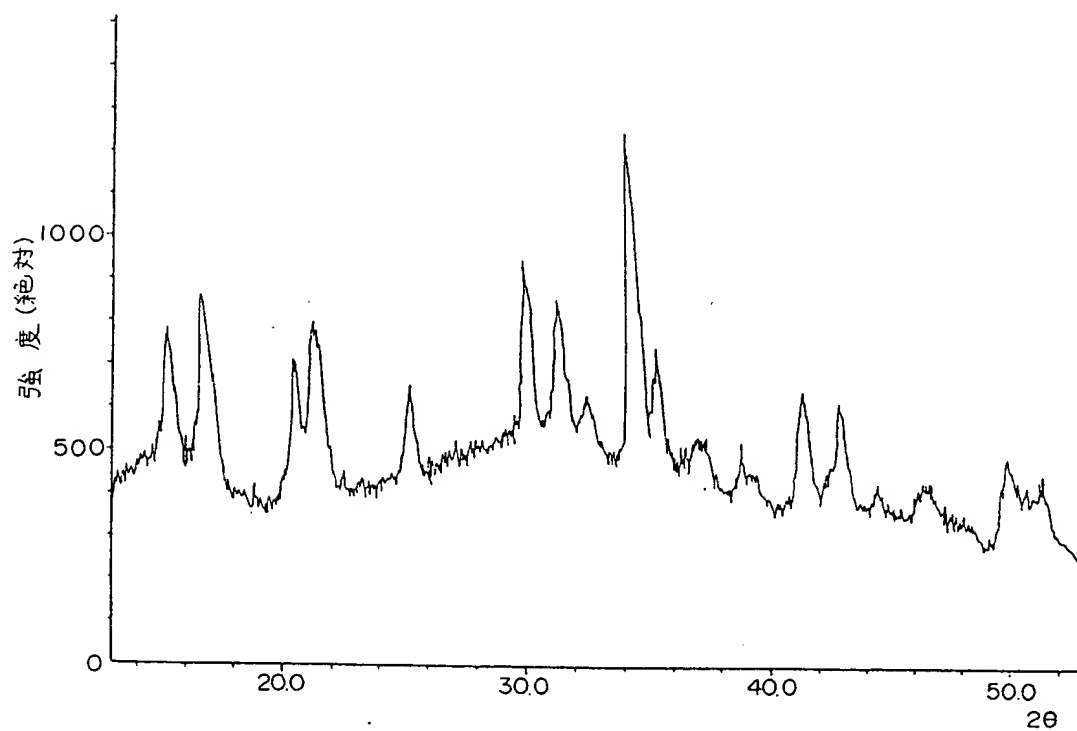
第1図は実施例1の1次粒子の、 $11^\circ \sim 59^\circ (2\theta)$ の範囲内で $\text{CuK}\alpha$ -光線を用いた回折計による分析記録示す図であり、第2図は実施例1の顆粒の第1図に相当する図である。

代理人 弁理士 矢野敏雄





第1図



第2図